



TITLE:

Isomerization of Saccharides in Subcritical Aqueous Alcohols(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Gao, Da-Ming

CITATION:

Gao, Da-Ming. Isomerization of Saccharides in Subcritical Aqueous Alcohols. 京都大学, 2016, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19754>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016-10-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	高 大明
論文題目	Isomerization of Saccharides in Subcritical Aqueous Alcohols (亜臨界含水アルコール中での糖の異性化)		
(論文内容の要旨)			
<p>常圧における沸点より高温で加圧することにより液体状態を保った亜臨界水は、イオン積が大きく、比誘電率が低いという特徴をもつ。亜臨界水は、前者の特徴から酸または塩基として作用し、加水分解反応や異性化反応を触媒する。しかし、亜臨界水へのエタノールなどの水混和性溶媒の添加が触媒特性に及ぼす影響は十分には解明されていない。そこで本論文は、亜臨界含水アルコール中での種々の糖の異性化反応を速度論的に解析するとともに、その知見に基づいて亜臨界含水エタノールを反応場とする希少糖の新たな製造法についても検討した結果をまとめたものであり、7章よりなっている。</p> <p>第1章では、亜臨界状態に保持した 160～190℃の水または 20～80% (v/v)エタノール中でスクロースを処理したときの加水分解、および加水分解により生じたグルコースとフルクトースの分解過程について速度論的に解析した。エタノール濃度が上昇すると、加水分解は遅くなる傾向を示したが、いずれの条件でも加水分解過程は自触媒型の速度式で整理できた。また、速度定数とエタノール濃度の関係より、エタノールの添加は触媒となる水の濃度を低下させる役割を果たすことが示唆された。さらに、高いフルクトース濃度では、フルクトースの収率はグルコースのそれよりも大幅に低いことを示した。</p> <p>第2章では、グルコースおよびフルクトース、マンノースを亜臨界状態に保持した 180～200℃、0～80% (v/v)の含水エタノール中で処理したときの反応過程を解析した。アルドースからケトースへの異性化は、ケトースからアルドースへの異性化および2種のアルドース間の相互の異性化よりも著しく進行しやすいことを見出した。なかでも、マンノースはもっともフルクトースに異性化しやすかった。また、グルコースまたはマンノースからフルクトースへの異性化反応の平衡定数を算出したところ、190℃でそれぞれ 3.33 と 10.2 であった。</p> <p>第3章では、亜臨界含水アルコール中でのグルコースの異性化に及ぼすアルコールの種類の影響を検討した。種々の水混和性アルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、<i>t</i>-ブチルアルコール）を用い、0～80% (v/v)のアルコール濃度、180～200℃でグルコースを処理した。<i>t</i>-ブチルアルコール以外のアルコールでは、アルコール濃度の上昇とともにグルコースのフルクトースおよびマンノースへの異性化が促進された。また、アルコールの種類の影響はほとんど認められなかった。一方、<i>t</i>-ブチルアルコールは、グルコースの異性化を抑制することを示した。</p> <p>第4章では、第3章で取り上げた各種亜臨界含水アルコール中でのグルコースおよびフルクトース、マンノースが相互に異性化する過程を速度論的に解析した。各単糖の相互の異性化および分解の速度定数を算出し、アルコール濃度が高いほど、それぞれの速度定数が大きくなることを示した。しかし、アルコール濃度は分解反応の速度定数より異性化反応のそれに大きく影響し、高いアルコール濃度で異性化が優勢になる要因が示</p>			

唆された。また、それぞれの過程の速度定数と含水アルコールの比誘電率との間には直線的な関係が成立することを見出し、アルコールの種類および濃度から各過程の速度定数を概算できることを示した。

第5章では、ガラクトースおよびキシロース、リボースを亜臨界状態に保持した含水エタノール中で処理した。それぞれの単糖から対応する希少ケトースであるタガトースおよびキシロース、リブロースが高い選択率で得られることを見出した。また、収率は低いものの、対応するアルドースであるタロースおよびリキソース、アラビノースが得られることも示した。基質の濃度が対応する希少糖の生産性に及ぼす影響を検討したところ、基質濃度が高くなると見掛けの1次反応の速度定数は低下するが、目的とする希少糖の濃度は上昇し、生産性が向上した。このことから、単糖の亜臨界含水エタノール中での処理は、一段階で希少単糖を得る手段として有用であることが示唆された。

第6章では、亜臨界含水エタノール中でガラクトースを処理して得られるタガトースとタロースを効率的に分離するため、これらの糖の含水エタノールへの溶解度を種々の温度で測定した。いずれの糖の溶解度もエタノール濃度の上昇または温度の低下とともに低下した。しかし、タガトースとタロースの溶解度はガラクトースのそれより高く、温度およびエタノール濃度を制御することにより、未反応のガラクトースからタガトースとタロースを分離できることが示唆された。また、それぞれの糖の溶解エンタルピーはエタノール濃度の上昇とともに低下し、タロースの溶解エンタルピーは、他の2種の糖のそれより大きかった。

最終の第7章では、自然界の存在量が多く安価な各種のアルド二糖（還元末端がアルドースである二糖）を亜臨界含水エタノール中で処理し、対応するケト二糖が生成することを見出した。すなわち、マルトースおよびイソマルトース、セロビオース、ラクトース、メリビオースを処理したところ、還元末端がケトースに異性化した希少ケト二糖であるマルチュロースおよびパラチノース、セロビウロース、ラクチュロース、メリビウロースが得られた。β-グルコシド結合をもつアルド二糖はα-グリコシド結合をもつ二糖より異性化しやすく、高い収率でケト二糖が得られた。一方、ケト二糖であるパラチノースを亜臨界含水エタノールで処理すると、異性化は進行しにくく、分解反応が優勢であることを示した。

注)論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

亜臨界水はイオン積が大きく、分解のみならず、縮合や異性化反応を触媒する。本論文は、各種のアルコールを添加し亜臨界状態に保持した水の触媒特性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、単糖および二糖を亜臨界状態に保持した含水アルコール中で処理したときに生起する反応を速度論的に解析するとともに、その知見に基づいて、自然界での存在量が少ない希少糖を効率的に製造する方法を提案した。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1) 亜臨界状態に保持した炭素数が3以下の含水アルコール中では、還元糖のみが異性化され、アルドースからケトースへの異性化はその逆反応より速く進行することを見出した。また、非還元性二糖は異性化されることなく、加水分解のみが進行することを示した。

2) 亜臨界含水エタノール中では、 β -1,4-グリコシド結合したアルド二糖は α -1,4-グリコシド結合したそれより高い収率と選択率で対応するケト二糖へ異性化することを見出した。

3) 亜臨界含水アルコール中での単糖の異性化の各過程の速度定数は、炭素数が3以下の含水アルコールの比誘電率と直線的に相関することを見出し、任意の組成の含水アルコール中での異性化の速度過程を予測できることを示した。

4) 亜臨界含水 t -ブチルアルコール中では、単糖の異性化が抑制されることを見出し、炭素数が3以下の含水アルコールが糖の異性化を促進する機構を示唆した。

5) これらの知見に基づいて、亜臨界含水エタノールを反応場として、自然界の存在量が多く安価な単糖または二糖を異性化し、自然界の存在量が少ないケトースタイプの希少糖を高い収率で製造する新たな方法を提案した。

以上のように本研究は、亜臨界含水アルコール中での糖の異性化および分解反応を速度論的に解析するとともに、その知見に基づいて新たな希少糖の製造法を提案したものであり、食品工学、亜臨界流体力工学、応用糖質科学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成28年1月12日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）